

PRODUCTION OF ALKALI-SOLUBLE CELLULOSE

4、W1115-03

Patent number: JP9124702
Publication date: 1997-05-13
Inventor: HASEGAWA OSAMU; YOKOMIZO HIROHIKO;
TADOKORO FUMIHIKO; TAKENISHI SOICHIRO
Applicant: NISSHINBO IND INC
Classification:
- international: C08B15/00
- european:
Application number: JP19950308593 19951102
Priority number(s):

Abstract of JP9124702

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process whereby cellulose sol. in an aq. alkali soln. can be produced safely and advantageously while causing a relatively little degradation in the degree of polymn.

SOLUTION: Cellulose is converted into microfibrils of which the number of microfibrils having diameters of $1\mu\text{m}$ or lower accounts for at least 95% of that of all the microfibrils, thus giving cellulose sol. in an alkali soln. Pref. the number of microfibrils having diameters of 500nm or lower accounts for at least 90% of that of all the microfibrils. Still pref. the conversion into microfibrils is performed with a wet grinder which uses shearing force, compression force, etc., applied by a rotating wheelstone.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124702

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 B 15/00

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 8 B 15/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-308593

(22) 出願日 平成7年(1995)11月2日

(71) 出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72) 発明者 長谷川 修

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清

紡績株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 横溝 裕彦

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清

紡績株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 田所 文彦

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清

紡績株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 井上 雅生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリに溶解するセルロースの製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、有利かつ安全な工程で安全に製造でき、さらには工程による重合度低下の比較的少ない、アルカリ水溶液に可溶のセルロースの製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、セルロースの微小繊維化処理により、そのマイクロフィブリルの繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下のものの数がマイクロフィブリル全体数の95%以上である、アルカリ溶液に溶解性を示すセルロースの製造法であって、より好ましくは、マイクロフィブリルの繊維径が 500nm 以下のものの数が90%以上であるセルロースの製造法である。さらに好ましくは、セルロースの微小繊維化処理が、砥石の回転によって、剪断力、圧縮力等が加わるような湿式粉碎機で行われることを特徴とする該セルロースの製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースの微小繊維化処理により、そのマイクロフィブリルの繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下のものが全体数の95%以上である、アルカリ溶液に溶解性を示すセルロースの製造法。

【請求項2】 マイクロフィブリルの繊維径が 500nm 以下のものが全体数の90%以上である、請求項1に記載のセルロースの製造法。

【請求項3】 セルロースの微小繊維化処理が、砥石の回転によって、剪断力、圧縮力が加わる石臼型湿式粉碎機で行われることを特徴とする請求項1又は2記載のセルロースの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリに溶解するセルロースの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】セルロースを溶媒に溶解する技術には様々なものがある。中でもビスコース法と呼ばれる、セルロースをセルロースゼントゲン酸ソーダにした後にアルカリ液に溶解するものや、銅アンモニア法と呼ばれる、セルロースを酸化銅アンモニア溶液に溶解するものや、セルロースをN-メチルモルホリン-N-オキシドに溶解するものは、現在工業的に利用されており、その利用価値は高い。

【0003】しかしながら、前二者の方法では、凝固、再生する段階において、環境的に好ましくないガスや重金属が発生することが大きな問題であり、また、最後の方法では溶媒自体のコストや溶媒回収コストが大きな問題となっている。

【0004】一方、セルロースをアルカリ溶液に溶解させる技術も近年盛んに研究されている。

【0005】これらの多くは、重合度300~400程度のセルロースをアルカリ水溶液に溶解するというものであり、そのようなセルロースを得るために、水素結合を破壊する試薬でセルロースを前処理（特開昭60-42438）するものや、セルロースを一旦酸化銅アンモニア溶液に溶解し、これを再生してセルロースII型結晶のセルロースを得る（特開昭60-42401）ものや、セルロースに水素結合解離剤を加えたものを爆砕処理（加圧水蒸気中で煮沸したのち、瞬間的に大気圧中に噴出膨張させる処理）する（特開昭61-130353）ものや、重合度に制限を持つI型結晶型を持つセルロースを爆砕、あるいはエクストルーダー処理する（特開昭62-116601）ものや、セルロースを非晶化処理した後に爆砕処理を行う（特開昭62-236801）ものや、膨潤剤をセルロースに含浸処理した後に爆砕処理を行う（特開昭62-236802）ものや、セルロースを酵素で処理する（特開昭63-8401、特開昭63-35601）ものや、セルロースに尿素類、

ジチオカルボン酸類を添加する（特開昭63-8401、特開昭63-77951）ものが報告されている。

【0006】つまり、これらの方法は、セルロースに化学的な処理を行うか、機械的な処理を行うか、あるいはその2つを組み合わせたものであり、化学的な処理工程を行うものについては、その処理工程自体が煩雑になり、また、処理後にその化学物質が残留してしまったり、その除去に手間取ったりするばかりでなく、その物質自体がセルロースの溶解特性に悪影響を及ぼすものもあり、コスト増にもつながり、魅力ある有利な手法とは言えないのが実状であった。

【0007】また、機械的な処理に関しては、上記報告では爆砕処理やエクストルーダー処理が用いられている。

【0008】しかしながら、爆砕処理、エクストルーダー処理共に高温かつ高圧の処理法であるために操作上の危険が伴い、また、エネルギーコストも高く、さらにはこの処理によりセルロースの重合度が必要以上に低下することも多く、これら爆砕処理、エクストルーダー処理は必ずしも工業的に有利な処理法であるとは言えなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上に鑑み、本発明は、有利かつ安全な工程で安全に製造でき、さらには工程による重合度低下の比較的少ない、アルカリ水溶液に可溶のセルロースの製造法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために、本発明者らは、アルカリ水溶液に可溶のセルロースの製造法について鋭意研究を行った結果、セルロースを微小繊維化することによりアルカリ水溶液に可溶のセルロースを製造できることを見出し、さらなる研究を行った結果、本発明を完成した。

【0011】本発明は、セルロースの微小繊維化処理により、そのマイクロフィブリルの繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下のものの数がマイクロフィブリル全体数の95%以上である、アルカリ溶液に溶解性を示すセルロースの製造法であって、より好ましくは、マイクロフィブリルの繊維径が 500nm 以下のものの数が90%以上であるセルロースの製造法である。

【0012】さらに好ましくは、セルロースの微小繊維化処理が、砥石の回転によって、剪断力、圧縮力等が加わるような湿式粉碎機で行われることを特徴とする該セルロースの製造法であり、中でも好ましいのは、該湿式粉碎機が、増幸産業株式会社製スーパーグラインデルであることを特徴とする該セルロースの製造法である。

【0013】本発明によるアルカリ可溶性を示すセルロースは、従来の方法に比べて、非常に簡単でかつ安全な工程で製造することができ、製造工程による重合度の低

下が比較的に少ないことを特徴とするものである。

【0014】ここで言うセルロースの微小繊維化処理とは、湿式粉碎等の方法によって機械的な剪断力などをセルロースに及ぼし、セルロースが保持しているフィブリルの結束を破壊してやることにより、セルロースをマイクロフィブリルの次元まで微細化する処理のことである。

【0015】マイクロフィブリルの大きさは、出発原料のセルロースに何をを使うかにもより一概には言えない（例えば、Cellulose Communications, Vol. 1, 6 (1994)）が、ここでは概ね繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下で、繊維長が 1mm 以下のものを指す。

【0016】セルロースの微小繊維化処理は既によく知られており、例えば、ピーター、コニカルファイナ、シングルディスクリファイナ、ダブルディスクリファイナ等の各種叩解機を用いる方法、高圧下でオリフィスを通させる方法、インペラーミルを用いる方法、サンドミルを用いる方法、コロイドミルを用いる方法等が行われている。

【0017】しかしながらこれらの処理はいずれも比表面積の増大、表面活性の増大、良好なコロイド分散性等を目的に行われるものであり、実用に十分耐えうる重合度を持つ微小繊維化セルロースのアルカリ可溶性については見出されておらず、従って、そのような目的に微小繊維化セルロースが用いられた例も見出すことができなかった。

【0018】爆砕処理は、例えば特開昭60-173001号公報に示されているが、セルロース非晶部の結晶化促進、分子間水素結合の再生が促進されることも多く、本発明に用いられる微小繊維化処理がセルロースのフィブリルの結束を破壊してマイクロフィブリルを得る処理であることを考えると、爆砕処理は微小繊維化処理とは異なる処理であり、本発明の目的には適さない。

【0019】また、エクストルーダー処理では、セルロースを微小繊維状にまで微細化することは難しく、従って本発明の微小繊維化処理には適さない。

【0020】本発明に使用するセルロースは、特に制限はなく、コットンリント、コットンリンター、針葉樹セルロース、広葉樹セルロース、韌皮セルロース、麻セルロース、再生セルロース等、そしてそれらの混合物が用いられる。また、これらセルロースをあらかじめ各種処理したものを用いても構わない。レーヨン製造用に各種処理されたセルロースバルブが特に好ましい。

【0021】ここで言う各種処理とは、加熱処理、冷却処理、精製処理、非晶化処理、膨潤化処理、重合度低下処理、誘導体化処理、架橋処理、結晶型転換処理、溶解再生処理、粉碎処理、造粒処理等、あらゆる化学的、機械的処理を意味する。

【0022】使用するセルロースの重合度についても本発明では特に制限がないが、本発明のセルロースの溶液

を凝固再生して用いる目的のためには、その機械的強度等を考慮すれば重合度100程度以上のものが好ましい。

【0023】また、重合度の上限に関しては、重合度が900程度以下であることが好ましい。重合度が900程度以上であると、本発明のセルロースは、アルカリ溶液に溶解することが難しくなる場合があり、また、溶解物は数%の濃度でも非常に高粘度になるため取り扱いが難しくなる傾向がある。

【0024】重合度の測定は、信頼できる手法であれば何れの方法を使用してもよいが、例えばJIS P-8101の王研式相対粘度測定法で行う。

【0025】使用するセルロースの結晶型や結晶化度についても本発明は特に制限はない。結晶型がI型であっても、II型であっても、III型であっても、IV型であっても、また、それらの混合であっても本発明の実施には何ら支障はなく、また、結晶化度についても、結晶化度の低いセルロースの方が比較的溶解しやすい傾向は見られるものの、特に制限はない。

【0026】結晶型は、例えば理学電機RINT1200型X線解析装置のような測定器を用い、CuK α 線で広角測定を行ったチャートのピークより、それぞれの結晶型で出現するピークと比較して決定する。

【0027】また、結晶化度は、このチャートから常法により（例えば、繊維・高分子測定法の技術、繊維学会編、朝倉書店）結晶部分の寄与による面積を、結晶部分と非晶部分の寄与による面積で除することによって得られる。

【0028】本発明で用いられる微小繊維化処理では、上記セルロースはそのマイクロフィブリルの繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下のものがマイクロフィブリル全体数の95%以上となるように粉碎され、さらには繊維径が500nm以下のものがマイクロフィブリル全体数の90%以上となるように粉碎されることが好ましい。繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下のものの数が95%未満であるとアルカリ水溶液への溶解が十分でない場合が見られる。

【0029】マイクロフィブリルの繊維長は限定的ではなく、原料セルロース、そしてその後の処理等により様々であるが、一般的には平均繊維長が 0.8mm 以下のものが本発明では用いられる。

【0030】微小繊維化処理後のセルロースの繊維径の測定は次のように行う。微小繊維化処理後のセルロースをtert-ブチルアルコールにて十分に洗浄し、セルロース濃度が十分小さく（0.1wt%以下）なるように該アルコールで希釈した後に、この溶液を均一に懸濁し凍結乾燥する。

【0031】この凍結乾燥物を走査型電子顕微鏡にて観察し、視野中に存在する無作為に選んだセルロース繊維100本のうち繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下のものの数Aとそれ以外のものの数Bを数える。さらに詳細に調べる場合に

は、繊維径が500nm以下のものの数Cも数える。

【0032】観察場所を任意に数カ所選び、測定誤差を防ぐようにする。このようにして得られたデータより以下の値を得る。

【0033】

【数1】

$$\text{繊維径 } 1 \mu\text{m 以下のもの (\%)} = \frac{A}{A+B} \times 100$$

【0034】

【数2】

$$\text{繊維径 } 500\text{nm 以下のもの (\%)} = \frac{C}{A+B} \times 100$$

【0035】また、微小繊維化処理後のセルロースの繊維長の測定はK A J A A N I 社製FS-200型測定器で測定を行い、一定のパルプサスペンション中に存在する繊維の平均繊維長を算出する。

【0036】微小繊維化処理を行う装置については、上記特性を満たす微小繊維化セルロースが得られるものであれば特に限定的ではなく、例示した装置や、その組み合わせ等を適宜用いればよいが、本発明では、セルロースの微小繊維化が、砥石の回転によって、剪断力、圧縮力等が加わるような湿式粉碎機で行われれば好ましい結果が得られる。

【0037】さらに、該湿式粉碎機が、下記石臼型湿式粉碎機（たとえば、増幸産業株式会社製スーパーグラインデル）であれば、より好ましい結果が得られた。

【0038】該粉碎機の原理は次の通りである。すなわち、溝を彫った2枚の砥石のうち1枚は固定され、もう1枚の砥石が所定の間隔をもって回転するもので、該粉碎機の中で原料セルロース繊維が遠心力により移動し、その移動の過程で繊維の長軸に垂直な方向で剪断力や圧縮力等が加わるというものである。

【0039】また、この石臼型の粉碎機は、高温高压での運転条件を必要としないため、製造工程も安全でかつエネルギーコスト的にも有利である。

【0040】この石臼型粉碎機の運転条件としては、モーター回転数は、100~3000rpmが通常用いられ、また、2枚の砥石の間隔は、原料セルロースにもよるが、1000~10μmが通常用いられる。

【0041】アルカリ水溶液に溶解しやすいセルロースを製造するためには2枚の砥石の間隔は狭い方がよく、好ましくは200~10μmである。この粉碎処理を繰り返し行うことにより、より均一でアルカリに溶解しやすいセルロースが得られる。

【0042】このとき、繰り返し粉碎するに従って砥石の間隔を狭めていき、最終的に設定した砥石の間隔で数回粉碎するとよい。

【0043】粉碎に要する時間は、原料セルロースの

量、分散媒の量、そして砥石の回転数や間隔により様々であるが、例えば、アラスカパルプ300gに水8700gを加え、砥石の回転数を1500rpm、砥石の間隔を200μmに設定して粉碎を行うと、粉碎に要する時間は数分であった。

【0044】また、粉碎処理の回数も、原料セルロースや砥石の間隔等によって様々であるが、例えば、砥石の間隔を最終的に50μmに設定して粉碎する場合は、50μmの間隔で3回程度以上繰り返し粉碎処理を行うことにより、より均一でアルカリに溶解しやすいセルロースが得られる。

【0045】また、粉碎に供するセルロースは分散液とし、その濃度は50~0.1wt%、好ましくは10~1wt%である。該セルロース分散媒は、好んで水が使われるが、必要に応じて有機酸、無機酸、有機アルカリ、無機アルカリ、有機塩、無機塩、あるいは有機溶媒等を加えてもよい。

【0046】該粉碎機を用いてセルロースを微小繊維化しても、重合度の低下は比較的少なく、例えば、原料セルロースとして粘度平均重合度790の溶解用アラスカパルプを用いて、砥石の間隔を50μmに設定し、10回粉碎を行った後の微小繊維化物の粘度平均重合度は725であった。

【0047】微小繊維化処理したアルカリ水溶液可溶のセルロースは、通常ペーストあるいはスラリー状で得られる。この微小繊維化セルロースペーストあるいはスラリーは必要に応じて濃縮、希釈、あるいは乾燥される。

【0048】該セルロースペースト、スラリーの濃度はKettt水分率計FD-620を用いて120℃で30分間加熱乾燥を行い、得られた固形分率を濃度とする。

【0049】濃縮は、遠心分離機、遠心脱水機、エバポレーター等が使用される。乾燥は、セルロース分子鎖内、分子鎖間の水素結合が、セルロースのアルカリ可溶性を達成できなくするほどに促進されてはならない。このため、乾燥する場合には凍結乾燥が好ましく用いられる。

【0050】このようにして得られた微小繊維化セルロースペーストあるいはスラリーは、アルカリ水溶液中で可溶化される。この場合、アルカリ水溶液とは、NaOH、LiOH、KOH、CsOH等アルカリ金属水酸化物の水溶液のことであり、特に、NaOH、LiOHが好んで用いられる。

【0051】これらアルカリ水溶液の濃度は15wt%以下で用いられ、特にNaOHの場合には7wt%~10wt%が好ましく、LiOHの場合には5wt%~7wt%が好ましい。可溶化の温度は15℃以下、さらに好ましくは5℃以下であり、凝固点以上である。

【0052】アルカリ水溶液の濃度が5wt%未満あるいは15wt%超であるとき、温度が凝固点未満あるいは15℃超のとき、微小繊維セルロースペースト、スラ

リーは十分に可溶化されない。

【0053】セルロースの濃度に関しては、本発明のセルロースの重合度が700程度であれば、6wt%程度まで溶解することができ、重合度が小さいものであれば、さらに高濃度で溶解することができる。

【0054】本発明における溶解度は次のように測定した。すなわち、各種条件で作成したセルロースのアルカリ溶液を、日立SCR-20B型遠心分離機にて、0℃、19000rpmにて1時間遠心を行う。

【0055】得られた遠心物中に沈殿物が認められる場合には、上清部分を捨て、沈殿部分を蒸留水で何度か洗浄してアルカリを十分除去した後に、その部分の乾燥重量X(g)を求め、仕込んだセルロース重量Y(g)から次式で溶解度を求めた。

【0056】また、遠心物中に沈殿物が認められず、ゲル化もしていない場合には溶解度は100%とした。

【0057】

【数3】

$$\text{溶解度 (\%)} = \frac{Y - X}{Y} \times 100$$

【0058】また、分子状に溶解しているかどうかを確認するために、各種条件で作製したアルカリ溶液を偏光顕微鏡でPL板を直交させて観察を行った。

【0059】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

【0060】

【実施例1～3、比較例1】アラスカパルプ（重合度790、結晶化度50%、結晶型I型）300gに8700gの水を加え、攪拌して、セルロース分散液とした。これを増幸産業株式会社製スーパーグラインデルにて、第1表に示す条件で粉碎を行った。

【0061】砥石の間隔は、最初は500μmに設定し、繰り返し粉碎するに従い砥石の間隔をせばめ、最終的に粉碎した間隔とその回数を第1表に示した。

【0062】この粉碎により、実施例1～3ではセルロースはパルプ状から均一なペースト状へと変化し、比較例1の条件では、やや不均一な部分が見られるペーストが得られた。

【0063】得られたセルロースペーストの重合度、結晶化度、繊維径を第1表に示した。これらペーストを遠心脱水機で濃縮し、セルロース濃度を10wt%とした。これらはほとんど流動性を示さない固形状物であった。

【0064】この固形状物100gを氷浴上で冷却し、水84gにNaOH16gを溶解して同じく氷浴上で冷却していたものと混ぜた。これら溶液の溶解度を同じく第1表に示した。

【0065】実施例1～3の条件では、溶解度は95%以上であったが、比較例1では溶解度は10%以下であ

った。偏光顕微鏡による観察でも実施例1～3の条件のものはほとんど暗視野となり分子状に溶解していた。

【0066】

【実施例4】実施例1で得たセルロースペーストを凍結乾燥した。この凍結乾燥物10gに水90gを加え氷浴上で混合しておき、別に水64gにNaOH16gを溶解し氷浴上で冷却していたものと混ぜ、均一の溶液を得た。この溶液の溶解度95%以上であった。

【0067】

【実施例5】実施例1で得たセルロース固形状物100gを氷浴上で冷却し、水88gにLiOH12gを溶解し、同じく氷浴上で冷却していたものと混ぜ、均一の溶液を得た。この溶液の溶解度は95%以上であった。偏光顕微鏡観察でも、暗視野しか見えなかった。

【0068】

【実施例6】レーヨン製造に用いるアルカリセルロースを中和、洗浄、乾燥して得たセルロース（重合度300、結晶型II型）300gに7200gの水を加えた。これを増幸産業株式会社製スーパーグラインデルにて粉碎を行った。

【0069】モーター回転数は1800rpmで、砥石の間隔は、最初は200μmに設定し、繰り返し粉碎するに従い砥石の間隔をせばめ、最終的に40μmで4回粉碎した。その間にセルロースはパルプ状から均一なペースト状へと変化した。得られたセルロースペーストの重合度は280で、結晶型はII型であった。

【0070】このペーストの微小繊維の繊維径を調べたところ、1μm以下のものが100%で、500nm以下のものは95%以上であった。

【0071】このペーストをエバポレーターで濃縮し、セルロース濃度を12wt%とし、固形状物を得た。

【0072】この固形状物100gを氷浴上で冷却し、水84gにNaOH16gを溶解して同じく氷浴上で冷却していたものと混ぜ、均一の溶液を得た。この溶液の溶解度は90%以上であった。

【0073】

【実施例7、8】広葉樹パルプ（日本製紙製LDPTT）400gを液体アンモニアに浸漬させ、その後アンモニアを蒸発させることによってIII型結晶を持つセルロースを得た。

【0074】これと、未処理の該パルプをそれぞれ300gずつ取り、それぞれ8700gの水を加え、攪拌して、セルロース分散液とした。これを実施例1と同じ方法で粉碎した。その間にセルロースはパルプ状から均一なペースト状へと変化した。

【0075】得られたセルロースペーストの結晶型はそれぞれIII型とI型であった。このペーストの微小繊維の繊維径を調べたところ、どちらも1μm以下のものが100%で、500nm以下のものは共に95%以上であった。

【0076】このペーストをそれぞれ遠心脱水機で濃縮し、セルロース濃度を8wt%とした。

【0077】この固形状物100gをそれぞれ氷浴上で冷却し、水84gにNaOH16gを溶解して同じく氷

浴上で冷却していたものと混ぜ、均一の溶液を得た。これら溶液の溶解度は90%以上であった。

【0078】

【表1】

第1表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
モーター回転数	1000rpm	1500rpm	2000rpm	1500rpm
最終的な砥石の間隔	50 μ m	40 μ m	30 μ m	250 μ m
上記間隔での粉碎回数	5回	5回	4回	5回
得られたセルロースの 粘度平均重合度	735	730	720	760
得られたセルロースの 結晶化度	43%	41%	40%	48%
繊維径が1 μ m以下の もの	100%	100%	100%	80%以下
繊維径が500 μ m以下 のもの	95%以上	95%以上	95%以上	70%以下
溶解度	95%以上	95%以上	95%以上	10%以下

【0079】

【発明の効果】本発明のアルカリに溶解するセルロースの製造法は、従来の方法に比べ簡単な方法で、さらには

安全に製造することができ、また、工程による重合度低下も比較的少ないため、凝固再生物を得る目的等の工業的な利用に大きな意義をもっている。

フロントページの続き

(72)発明者 竹西 壮一郎
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清
紡績株式会社東京研究センター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.